第27卷 第2期 2015年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

新型耐硫酸盐酸露点腐蚀钢的性能研究

叶先祥 周 成 张 聪

北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083

摘要: 采用全浸失重实验、电化学实验对实验室炼制的Cu-Sb-Mo低合金钢，对比钢304不锈钢和Q235B钢的耐硫酸、盐酸腐蚀性能进行评估。并且使用电化学阻抗谱(EIS)、扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)研究了试制钢在硫酸、盐酸中的耐蚀机理。结果表明：合金元素Cu，Sb和Mo的添加，可以同时抑制金属的阳极溶解反应和阴极析氢反应，降低腐蚀电流密度，增大金属的电荷转移电阻。合金元素的添加在金属表面形成了对应的氧化物、硫化物，它们在腐蚀介质中的稳定性比钢基体更高，从而抑制钢基体的进一步腐蚀。

关键词: 低合金钢 硫酸 盐酸 露点腐蚀 电化学

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0135-06

Corrosion Performance of a New Low Alloy Steel Cu-Sb-Mo for Resisting Dew-point Corrosion Induced by Sulfuric Acid and Hydrochloric Acid

YE Xianxiang, ZHOU Cheng, ZHANG Cong

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: Hot rolled plate of a new low alloy steel Cu-Sb-Mo was prepared and then its corrosion performance was evaluated in solutions of sulfuric acid and hydrochloric acid respectively by means of weight loss tests and electrochemical measurements in comparison with two commercial steels 304 stainless steel and Q235B steel. Then the corroded steel was examined by EIS, SEM and XRD. The results indicate that the formed scale consisted of oxides and sulfides of the alloying elements (Cu, Sb and Mo) can inhibit both the anodic dissolution and cathodic hydrogen evolution reaction of the steel, decrease the corrosion current density and raise the charge transfer resistance of the steel, thereby the steel may be protected from further corrosion.

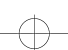
Key words: low alloy steel, sulfuric acid, hydrochloric acid, dew-point corrosion, electrochemical

1 前言

工业生产使用的燃料中通常含有S，或同时含有Cl，燃料中的硫在燃烧后，大部分变成SO_2，在一定条件下进一步氧化成SO_3气体。SO_3气体与水蒸汽能结合形成硫酸蒸汽，当烟气温度降低到硫酸露点以下或者接触到温度较低的金属管壁时，硫酸将会在金属表面凝结，从而对金属管壁产生强烈的腐蚀，这种腐蚀被称为硫酸露点腐蚀。同样由燃料中的Cl引起的盐酸结露而产生的腐蚀称为盐酸露点腐蚀。

由于燃煤、燃油、生活垃圾燃烧产生的烟气对金属表面产生酸性腐蚀，对这些设备在工业生产过程中具有严重的危害。随着燃煤、燃气、燃油等发电行业各种锅炉参数的提高、容量增大和采用含硫量较高的燃料以及垃圾焚烧发电行业的兴起，导致钢材产生酸露点腐蚀的问题越来越严重[1-3]。这种腐蚀可使普通碳钢做成的设备在极短的时间内腐蚀穿

定稿日期: 2014-05-12
作者简介: 叶先祥，男，1989年生，硕士
通讯作者: 叶先祥，E-mail: wustyxx@163.com，研究方向为金属的腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.175



孔，国内最短的只能使用12 d。过去人们只能提高排烟温度或采用硼硅玻璃管、搪瓷、非金属涂料来避免硫酸露点腐蚀。但是，这样必然会给施工带来麻烦，同时影响热量的回收效率。

出于节能、降耗、减排的国家战略思路，发电、石化等行业要求排出气体的低温化 (要求低于130 ℃)。低温化后低温段的硫酸露点腐蚀 (60~70 ℃腐蚀最严重) 更为严重，同时在低温段还产生盐酸露点腐蚀 (露点温度60~70 ℃)。传统耐硫酸露点腐蚀钢服役温度高于130 ℃，该服役环境下仅需满足高温段硫酸露点腐蚀性能，不存在盐酸露点腐蚀现象[4]。因此传统的耐硫酸露点腐蚀钢已不适应于排烟低温化后的服役环境，市场需求亟待新型耐露点腐蚀钢的开发。

因此，开发使用一种能够在硫酸和盐酸露点腐蚀环境下长期使用的新型耐酸钢，对于提高锅炉、省煤器、空气预热器、烟囱等部件的使用寿命，减少能耗和环境保护，都具有重要意义[5]。

2 实验方法

在Cu-Sb低合金钢的基础上，适当添加合金元素Mo，将试制钢经真空感应炉熔炼后，浇铸为10 kg钢锭，将铸锭切掉冒口后锻造成70 mm×70 mm的方坯。然后经过8道次热轧成8 mm厚钢板。表1为试制钢 (称为1#) 的成分以及对比材料SUS304不锈钢和Q235B的成分。

全浸失重实验依据JB/T 7901-1999《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》，新型耐酸钢全浸实验方案如表2所示。取试制钢和对比钢制备浸泡试样，浸泡试样尺寸为50 mm×25 mm×4 mm (悬挂孔直径为3 mm)，用丙酮除油、无水乙醇脱水，在干燥皿中干燥24 h后称重，然后进行浸泡实验 (为保证实验结果重复性，每个钢种取三个平行试样)。对于浸泡腐蚀后的试样，首先采用500 mL盐酸+500 mL去离子水+10 g六次甲基四胺去除腐蚀产物[6]，腐蚀试样上腐蚀产物的清除依据GB/T 16545-1996《金属和合金的腐蚀试样上腐蚀产物的清除》，干燥之后称重。根据重量差及试样面积计算腐蚀速率取平均值，得到各种试样的腐蚀规律。腐蚀速率采用下式计算，

$$V=\frac{W_0-W_t}{St} \tag{1}$$

其中，V是腐蚀速率 (g·(m^2·h)$^{-1}$)，W_0是试样原始质量 (g)，W_t是试样除去产物后的质量 (g)，S是试样表面积 (m^2)，t为浸泡时间 (h)。

电化学测试在Princeton VMP3电化学工作站上进行，使用铂片作为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极，工作电极尺寸10 mm×10 mm×4 mm，用铜导线点焊留出引线，用环氧树脂封住并留出10 mm×10 mm的工作面积，用砂纸打磨至2000#。腐蚀介质为50%硫酸溶液和10.5% HCl溶液。动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 均在开路电压 (OCP) 达到稳定后进行。极化曲线测试电压扫描范围为±0.3 V *vs.* OCP，扫描速率0.5 mV/s。EIS测试频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，正弦电压振幅为10 mV。由于在高温下测试开路电压 (OCP) 难以达到稳定状态，参考国内外研究方法降低实验溶液温度而不改变浓度，在室温条件下 (20±2) ℃进行电化学测试。对全浸实验后的试样表面采用ZEISS S-360型扫描电镜 (SEM) 观察，使用D/MAX-RB型X射线衍射仪 (XRD) 对腐蚀产物进行物相分析。

3 实验结果与讨论

3.1 全浸失重实验

图1给出了3种溶液中全浸失重实验结果。图1a表明在140 ℃，80% H_2SO_4溶液中：304不锈钢耐高温侧硫酸腐蚀性能最差，而1#钢耐高温侧硫酸露点腐蚀性能最佳。1#钢的腐蚀速率是304不锈钢的

表2 全浸失重实验方案

Table 2 Scheme of immersion tests

Solution	Temperature ℃	Concentration %	Immersion time / h
H_2SO_4	140	80	6
	70	50	6
HCl	60	10.5	6

表1 实验室试制钢及对比钢的成分

Table 1 Chemical compositions of steel prepared in lab and the comparative steels

(mass fraction / %)

Steel	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Else	Fe
1#	0.05	0.30	0.90	0.022	0.009	---	---	Cu: 0.20~0.50, Sb≤0.15, Mo≤0.30	Bal.
SUS304	0.03	0.38	1.29	0.002	0.020	8.3	16.7	---	Bal.
Q235B	0.18	0.17	0.23	0.015	0.015	---	---	---	Bal.

1/47.13，是Q235B的近1/2。Q235B也具有很好的耐高温侧硫酸露点腐蚀性能。很可能是由于1#钢和Q235B在浓硫酸中发生了钝化，阻碍了金属基体的进一步溶解。

图1b表明在70 ℃，50% H_2SO_4溶液中：304不锈钢耐低温侧硫酸露点腐蚀性能最差，其次是Q235B，其中1#钢的耐硫酸腐蚀性能最好，腐蚀速率为116.5 (g·(m^2·h)$^{-1}$)。说明Cu-Sb-Mo低合金钢适合于低温侧硫酸露点腐蚀环境。从新日铁产品目录的附图测算[7,8]，其新STEN-1在相同条件下的腐蚀速率约为142.6 (g·(m^2·h)$^{-1}$)。1#钢的腐蚀速率是Q235B的1/5.98，是304不锈钢的1/14.21；在两种高温硫酸溶液中304不锈钢的腐蚀均比较严重，说明304不锈钢不适用于硫酸露点腐蚀环境。

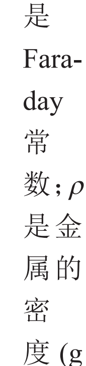
图1c表明在60 ℃，10.5% HCl溶液中：1#钢耐盐酸腐蚀性能最好，其次是304不锈钢，普通碳钢Q235B的腐蚀速率最大。说明Cu-Sb-Mo低合金钢适合于盐酸露点腐蚀环境。Q235B和304不锈钢的耐盐酸腐蚀性能较差，1#钢在盐酸中的腐蚀速率是Q235B的1/18.1，是304不锈钢的1/8.5。说明Cu-Sb-Mo低合金钢同时具有优异的耐硫酸和耐盐酸露点腐蚀性能。

3.2 动电位极化曲线测试

1#钢与对比钢Q235B在室温下的动电位极化曲线如图2所示。通过Tafel拟合得出的动电位极化曲线数据示于表3中。其中年腐蚀速率V_A(mm/y)可以基于Faraday定律及腐蚀电流密度按照下式推算出[9]：

$$V_A = \frac{3.16\times10^8 I_{corr} M}{zF\rho} \tag{2}$$

其中，I_{corr}是腐蚀电流密度(A·cm^{-2})；M是金属的摩尔质量(g·mol^{-1})；z是每个金属原子转移的电子数；F


是Faraday常数；ρ是金属的密度(g

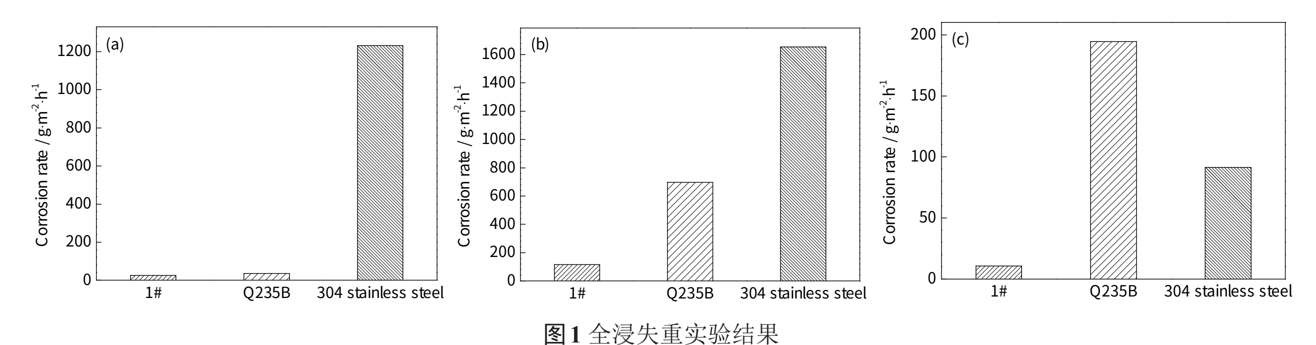


图1 全浸失重实验结果

Fig.1 Immersion test results: (a) 140 ℃, 80% H_2SO_4, (b) 70 ℃, 50% H_2SO_4, (c) 60 ℃, 10.5% HCl

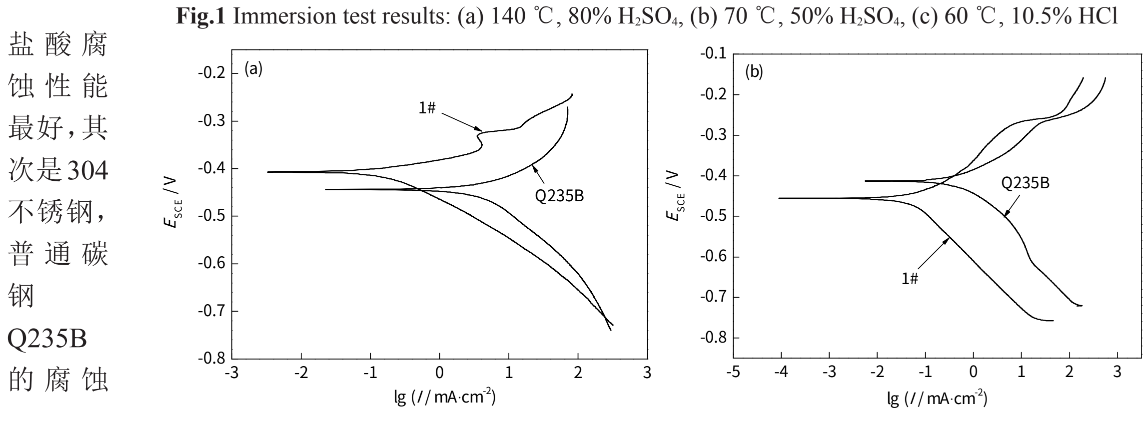


图2 两种钢在室温下50% H_2SO_4及10.5% HCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of 1# and Q235B steels at room temperature: (a) 50% H_2SO_4 solution, (b) 10.5% HCl solution

表3 动电位极化曲线的参数

Table 3 Parameters of potentiodynamic polarization curves

Solution	Sample	E_{corr} / V	I_{corr} / mA·cm^{-2}	β_a / mV	β_c / mV	V_A / mm·y^{-1}
50% H_2SO_4	1#	−0.407	0.163	68.1	127	1.916
	Q235B	−0.444	3.605	479.0	219.5	42.377
10.5% HCl	1#	−0.457	0.051	95.3	112.8	0.599
	Q235B	−0.415	0.392	63.1	128.6	4.608

$\cdot cm^{-3}$)。

在两种溶液条件下，1#钢和对比钢Q235B的阳极腐蚀电流密度均随着电位的升高而增大，呈活性溶解状态，没有明显的钝化区。1#钢相对于Q235B而言，阳极极化曲线向电位正方向偏移，阴极极化曲线向电位负方向偏移，这说明合金元素 (Cu，Sb和Mo) 的添加可以抑制金属活性溶解，同时抑制析氢反应的发生。从表3来看在硫酸中1#钢的自然腐蚀电流密度 I_{corr} 比Q235B小一个数量级；在盐酸中1#钢的自然腐蚀电流比Q235B小一个数量级。因此在硫酸和盐酸中Cu-Sb-Mo低合金钢表现出远比普通碳钢优异的耐蚀性。

3.3 电化学阻抗谱测试

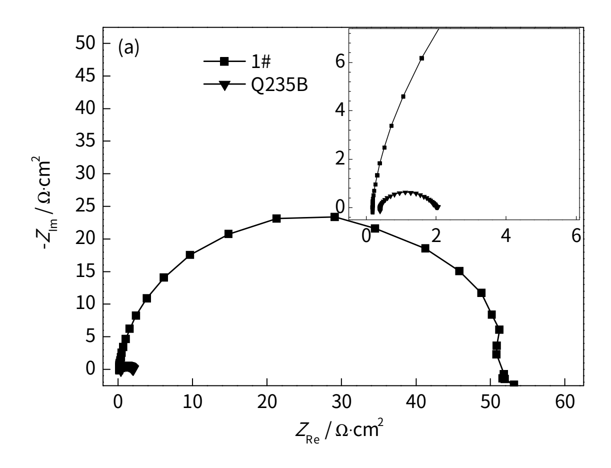
电化学阻抗谱及其等效拟合电路分别如图3和图4所示。两种溶液条件下，1#钢和Q235B的阻抗谱均呈现单一的电容半圆弧。其半径越大，则电荷转移电阻 R_{ct} 越大。等效拟合电路由溶液电阻 R_s，双电层电容 C_{dl} 和电荷转移电阻 R_{ct} 组成[10]。在两种溶液条件下1#钢的 R_{ct} 均比 R_s 高出一百倍以上，因此在两种溶液中的电极反应过程均由电荷传递过程控制。电化学交流阻抗谱同样反映出1#钢在硫酸和盐酸中具有远比普通碳钢Q235B优异的耐蚀性。合金元素Cu，Sb和Mo的添加有利于增大电荷转移电阻 R_{ct}，从而抑制金属的溶解反应。

3.4 腐蚀产物微观形貌

图5和6分别是1#钢和Q235B在70 ℃，50% H_2SO_4 溶液中以及60 ℃，10.5% HCl溶液中浸泡6 h后的腐蚀产物微观形貌。从图5中可以发现在硫酸中浸泡后，1#钢的腐蚀产物由团簇状细小颗粒组成，没有明显的裂纹和蚀孔，对基体有更好的保护作用[11]。而Q235B的腐蚀产物存在大量裂纹和蚀孔，腐蚀产物有明显分层现象，局部腐蚀产物已经脱落。当蚀孔和裂纹充满溶液时，会产生较大的腐蚀电流密度。因此添加合金元素可以使金属表面生成更稳定的腐蚀产物，能有效阻碍腐蚀介质对基体的进一步腐蚀。从图6可以发现1#钢在盐酸中的腐蚀比较轻微，表层腐蚀产物非常薄，没有明显的裂纹和蚀孔，仅有一些粒状物附着。Q235B表面出现沟槽状腐蚀坑，进一步放大后发现蚀孔和大量微裂纹。

3.5 腐蚀产物物相分析 (XRD)

图7和8分别是1#钢和Q235B在70 ℃，50% H_2SO_4 溶液和60 ℃，10.5% HCl溶液中腐蚀产物的XRD分析。由图7可知，1#钢在硫酸中的腐蚀产物主要含有 $FeSO_4\cdot H_2O$，其次是少量的CuO，Cu_2S，Sb_2O_5 和 MoO_3。而Q235B在硫酸中的腐蚀产物则是



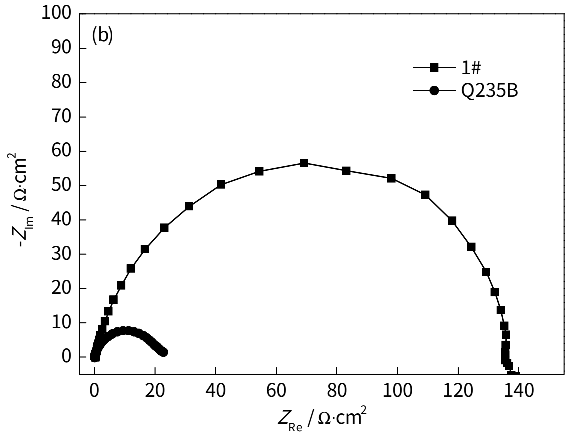


图3 两种钢在室温下50% H_2SO_4 及10.5% HCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy spectra of 1# and Q235B steels at room temperature: (a) 50% H_2SO_4 solution, (b) 10.5% HCl solution

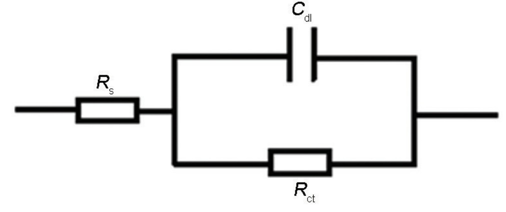


图4 拟合电化学阻抗谱的等效电路

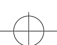
Fig.4 Equivalent circuit for fitting the EIS spectra

表4 电化学阻抗谱的参数

Table 4 Parameters of EIS spectra

Solution	Sample	R_s Ω cm²	C_{dl} mF·cm⁻²	n (0~1)	R_{ct} Ω cm²
50% H_2SO_4	1#	0.2066	0.4815	0.9683	50.74
	Q235B	0.4006	0.8181	0.8741	1.58
10.5% HCl	1#	0.4163	0.2125	0.8791	136.90
	Q235B	0.2066	0.1909	0.8839	21.03

$FeSO_4\cdot H_2O$。由图8可知1#钢在盐酸溶液中的腐蚀产物含有FeOOH，$FeMoO_4$，Sb_2O_5，CuO和 MoO_3，而Q235B在盐酸中的腐蚀产物含有 $FeCl_2\cdot 4H_2O$、$Fe_2O_3\cdot H_2O$ 和



FeOOH。

金属表面形成Cu的化合物(如CuO和Cu_2S)可以防止金属遭受局部腐蚀。Cu在金属表面的富集抑制了基体的活性溶解，从而提高了金属的耐蚀性[12,13]。Sb_2O_5在酸性溶液中比较稳定，尤

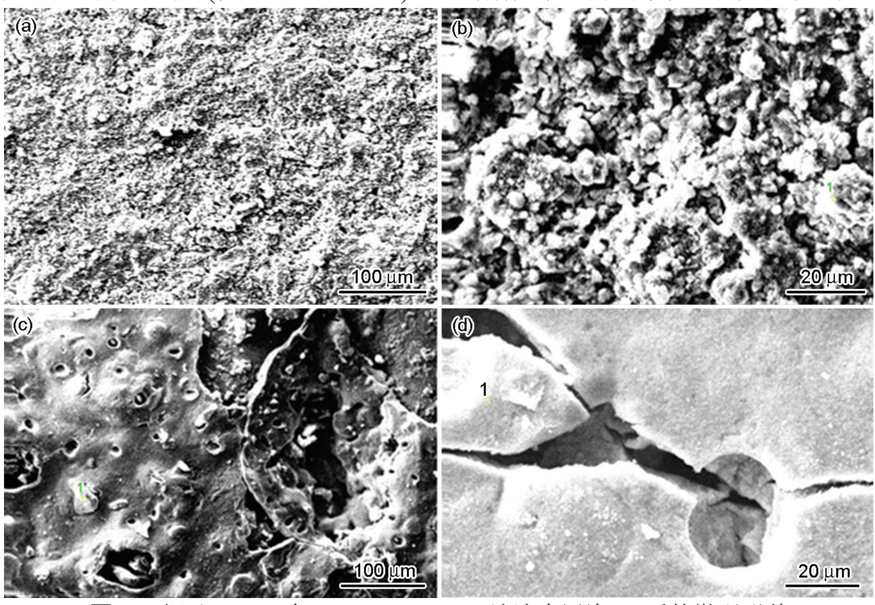


图5 1#钢及Q235B在70 ℃, 50% H_2SO_4溶液中浸泡6 h后的微观形貌

Fig.5 SEM morphologies of 1# (a, b) and Q235B (c, d) steels immersed in 50% H_2SO_4 for 6 h at 70 ℃

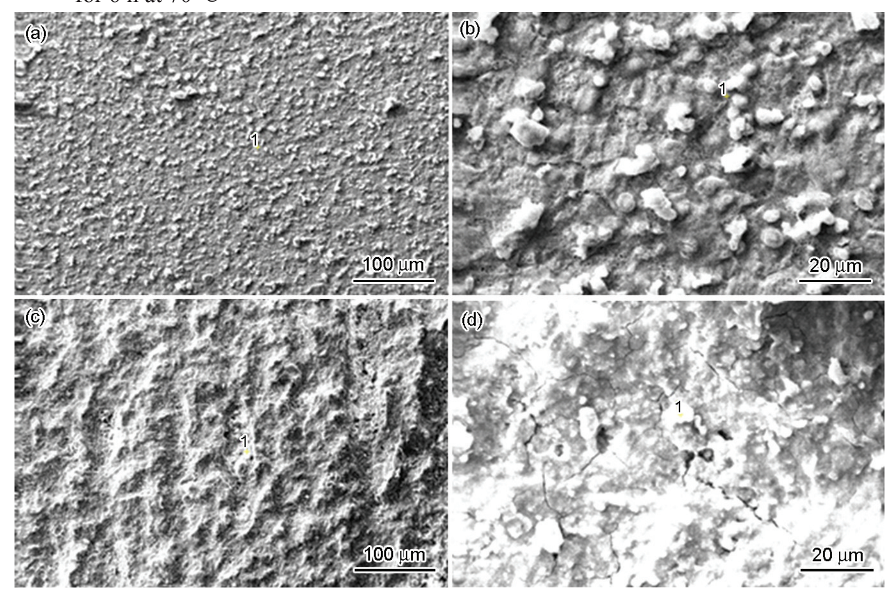


图6 1#钢及Q235B在60 ℃, 10.5% HCl中浸泡6 h后的微观形貌

Fig.6 SEM morphologies of 1# (a, b) and Q235B (c, d) steels immersed in 10.5% HCl for 6 h at 60 ℃

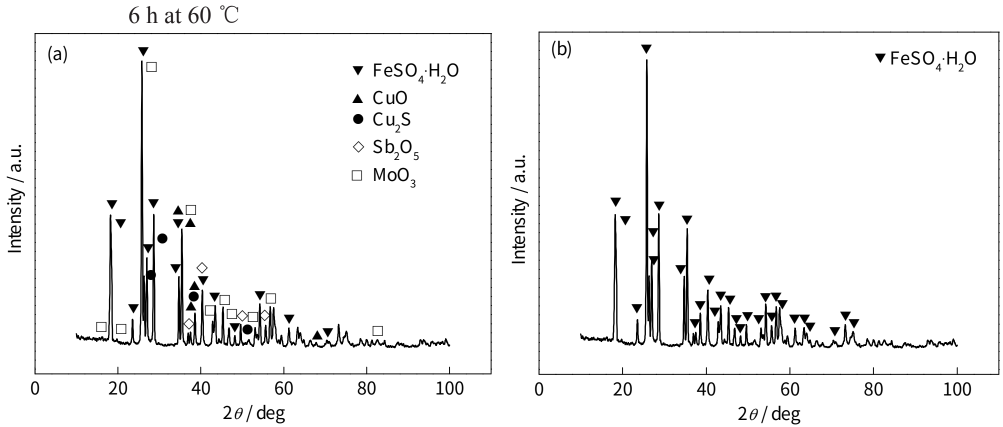


图7 1#钢及Q235B在70 ℃, 50% H_2SO_4溶液中浸泡6 h后的XRD谱

Fig.7 XRD patterns of 1# (a) and Q235B (b) steels immersed in 50% H_2SO_4 for 6 h at 70 ℃

其是能促进含Cu化合物的生成，能够进一步抑制金属的阳极反应[14]。MoO_3在强酸性溶液中也具有很高的稳定性，并且能够降低腐蚀产物层在酸溶液中的溶解性，提高腐蚀产物膜的稳定性。Mo^{6+}的化合物 (MoO_3和$FeMoO_4$) 能够在表面缺陷处生成[15,16]，这很可能是1#钢表面没有发生明显点蚀的一个原因。

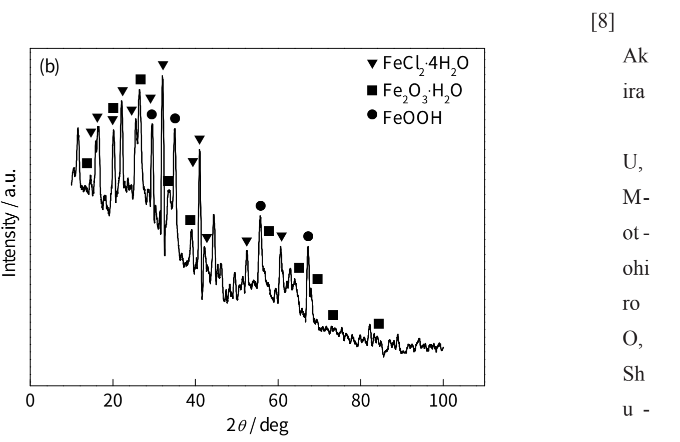


图8 1#钢及Q235B在60 ℃, 10.5 % HCl溶液中浸泡6 h后的XRD谱

Fig.8 XRD patterns of 1# (a) and Q235B (b) steels immersed in 10.5% HCl for 6 h at 60 ℃

4 结论

(1) Cu-Sb-Mo低合金钢与普通碳钢Q235B和304不锈钢相比，具有更优异的耐高温侧和低温侧硫酸露点腐蚀，以及耐盐酸露点腐蚀性能。

(2) 合金元素Cu，Sb和Mo的添加可以同时抑制金属的阳极溶解反应和阴极析氢反应，降低腐蚀电流密度，增大金属的电荷转移电阻。

(3) 合金元素Cu，Sb和Mo的添加在金属表面形成了CuO，Sb_2O_5，MoO_3和$FeMoO_4$等化合物，它们在腐蚀介质中的稳定性比钢基体更高，有利于阻碍金属基体受到腐蚀介质的进一步腐蚀。

参考文献

[1] 许适群. 关于露点腐蚀及用钢的综述 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2000, 17(1): 1

[2] Wang Y G, Zhao Q X, Zhang Z X, et al. Mechanism research on coupling effect between dew point corrosion and ash deposition [J]. Appl. Therm. Eng., 2013, 54(12): 102

[3] 张武, 马玉平, 刘永刚等. 耐硫酸露点腐蚀钢的研究与应用综述 [J]. 安徽冶金, 2009, (3): 25

[4] 钱余海, 李自刚, 杨阿娜. 低合金耐硫酸露点腐蚀钢的性能和应用 [J]. 特殊钢, 2005, 26(5): 30

[5] Ryuji U, Yasushi H, Takuya H, et al. Steels for energy production and transport [J]. Nippon Steel Tech. Rep., 2012, 101: 68

[6] Wang X X, Gao Y M, Li K, et al. Effect of yttrium on the corrosion behavior of 09CrCuSb alloy in concentrated sulphuric acid [J]. Corros. Sci., 2013, 69(1): 369

[7] Junichi O, Akira U, Akio S. New S-TEN™1 steel tubes- renewal of sulfuric-acid-resistant steel [J]. Nippon Steel Tech. Rep., 2004, 90: 98

[8] Akira U, M-ot-ohiro O, Shu-nji S, et al. New S-TEN™1: An innovative acid-resistant low-alloy steel [J]. Nippon Steel Tech. Rep., 2004, 90: 25

[9] Park S A, Lee S H, Kim J G. Effect of chromium on the corrosion behavior of low alloy steel in sulfuric acid [J]. Met. Mater. Int., 2012, 18(6): 975

[10] Park S A, Ji W S, Kim J G. Effect of chromium on the corrosion behavior of low-alloy steels containing copper in FGD environment [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2013, 8(6): 7498

[11] Cheng X Q, Sun F L, Lv S J, et al. A new steel with good low-temperature sulfuric acid dew point corrosion resistance [J]. Mater. Corros., 2012, 63(7): 598

[12] Hong J H, Lee S H, Kim J G, et al. Corrosion behavior of copper containing low alloy steels in sulfuric acid [J]. Corros. Sci., 2012, 54(9): 174

[13] Jang Y W, Hong J H, Kim J G. Effects of copper on the corrosion properties of low-alloy steel in acid-chloride environment [J]. Met. Mater. Int., 2009, 15(4): 623

[14] Le D P, Ji W S, Kim J G, et al. Effect of antimony on the corrosion behavior of low-alloy steel for flue gas desulfurization system [J]. Corros. Sci., 2008, 50(11): 1195

[15] Tobler W J, Virtanen S. Effect of Mo species on the metastable pitting of Fe18Cr alloys-A current transient analysis [J]. Corros. Sci., 2006, 48(9): 1585

[16] Ilevbare G O, Burstein G T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels [J]. Corros. Sci., 2001, 43(6): 485

